# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/053418

International filing date: 13 December 2004 (13.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP

Number: 03104945.5

Filing date: 23 December 2003 (23.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)





Europäisches **Patentamt** 

European **Patent Office** 

Office européen des brevets

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application conformes à la version described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr.

Patent application No. Demande de brevet no

03104945.5

Der Präsident des Europäischen Patentamts; Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets p.o.

R C van Dijk



Europäisches Patentamt European
Patent Office

Office européen des brevets

Anmeldung Nr:

Application no.:

03104945.5

Demande no:

Anmeldetag:

Date of filing:

Date de dépôt:

23.12.03

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. Klybeckstrasse 141 4057 Basel SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention: (Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung. If no title is shown please refer to the description.

Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Verfahren zum Schutz von organischem Material vom Licht

In Anspruch genommene Prioriät(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s) revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/Classification internationale des brevets:

A23L/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL PT RO SE SI SK TR LI

		1

# Verfahren zum Schutz von organischem Material vom Licht.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schutz von organischem Material vor Schäden, welche ein Tageslicht ("sichtbares Licht") und insbesondere ein künstliches Licht verursachen kann.

Organisches Material, insbesondere solches aus dem Nahrungs- und Lebensmittelbereich, wie beispielsweise Gemüse, Früchte, Fleisch, enthält organische Substanzen, welche gegenüber Lichtbestrahlung, insbesondere im Kurzwellenbereich von Tageslicht (bis 500 nm) und im UV-Bereich empfindlich sind.

Die Spektren von Tageslicht und künstlichem Licht sind unterschiedlich. Zum Beispiel in dem Spektrum einer Neonröhre ist der UV-Anteil zwischen 250 und 400 nm gegenüber dem Tageslicht kleiner, der Lichtanteil mit einer Extinktion zwischen 400 bis 500 nm, mit einem Maximum bei ca. 480 nm (blauer Bereich) aber bedeutend grösser als bei Tageslicht.

Viele Lebensmittel, wie z.B. Früchte, Fleisch, Milch, Bier, Pilze, enthalten Vitamin B2, das bekannterweise sehr empfindlich gegenüber UV-Licht, als auch gegenüber Tageslicht bis 500 nm, ist. Vitamin B2, auch bekannt unter dem Namen Riboflavin, ist in hohen Konzentrationen vor allem in Eiern, Milch, Leber, Käse und Fischen enthalten.

Die Lichtempfindlichkeit von Riboflavin ist auch einer der Gründe dafür, dass z.B. Milch vorwiegend in lichtundurchlässigen Tetrapacks oder in weisgefärbten Flaschen gelagert und verkauft wird.

Die Verwendung von UV-Absorbern für Schutz vom Licht in der Lebensmittelindustrie ist an sich bekannt. Es hat sich aber gezeigt, dass handelsüblichen UV-Absorber nur eine Wirkung in dem spektralen Bereich zwischen ca. 300 und 400 nm aber nicht in dem ebenfalls kritischen spektralen Bereich zwischen 400 und 500 nm zeigen.

Es besteht daher nach wie vor Bedarf nach einem besseren Schutz von organischen Material von der schädlichen Wirkung vom Licht in dem ganzen kritischen Spektralbereich.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass das erfindungsgemässe Verfahren das oben angegebene Kriterium weitgehend erfüllt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Schutz von organischem Material, insbesondere aus dem Nahrungs- und Lebensmittelbereich, vom Licht, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Kombination aus dem Farbstoff der Formel

O C-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> CH<sub>3</sub> CN CN CH<sub>3</sub> C-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

N = N

$$\begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ \end{array}$$
 $\begin{array}{c} O \\ C \\ \end{array}$ 
 $\begin{array}{c} O \\ C \\ \end{array}$ 
 $\begin{array}{c} O \\ \end{array}$ 
 $\begin{array}{$ 

dem Farbstoff der Formel

und einem UV-Absorber

und gegebenenfalls weiteren Farbstoffen

auf ein Trägermaterial auftragt oder diesem einverleibt und das so behandelte Trägermaterial zwischen die Lichtquelle und das zu schützende organische Material positioniert.

In der erfindungsgemässen Kombination können ausser den Farbstoffen der Formeln (1) und (2) auch andere Farbstoffe enthalten sein.

Bevorzugt wird eine Kombination aus den Farbstoffen der Formeln (1) und (2) und dem Farbstoff der Formel

sowie einem UV-Absorber.

Die Mengen, in denen die verwendete Kombination dem Trägermaterial zugemischt oder auf das Trägermaterial aufgetragen wird, können in weiten Grenzen variieren, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 2 Gew.-%, vor allem von 0,03 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Trägermaterial als vorteilhaft erwiesen.

Als für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete UV-Absorber sind vor allem 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Ester von substituierter oder unsubstituierter Benzoensäure, Acrylaten, Oxamiden, 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, Monobenzoate von Resorcinol oder Formamidine, sowie ein Polyester-UV-Absorber der Formel

mit einem spezifischen Gewicht von 1 200 bis 1400, vorzugsweise von 1300 bis 1350 bei 25°C.

Aus der Klasse der 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole sind z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorben-zotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyl-oxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyl-oxy)carbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyl-oxy)carbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxy-phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxy-phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-iso-octyloxycarbonylethyl)phenyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-iso-octyloxycarbonylethyl)phenyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-iso-octyloxycarbonylethyl)phenyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-iso-octyloxycarbonylethyl)phenyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-iso-octyloxycarbonylethyl)phenyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-iso-octyloxycarbonylethyl)phenyl)phenyl

tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbo-nylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300;  $(R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-\frac{1}{2})_2 \quad , \text{ worin } R=3'\text{-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl}, 2-[2'-Hydroxy-3'-(<math>\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]benzotriazol; 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)phenyl]benzotriazol zu nennen.

Aus der Klasse der 2-Hydroxybenzophenone sind z.B. die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octo-xy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivate zu nennen.

Aus der Klasse der 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine sind z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/Tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-bu-toxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-1,3,5-triazin zu nennen.

Aus der Klasse der Oxamide sind z.B. 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2,2'-Diodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid und Gemische von o- und p-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Gemische von o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden zu nennen.

Als Ester von substituierter oder unsubstituierter Benzoensäure sind z.B.4-tert-Butyl-phenyl-salicylat, Phenylsalicylate, Octylphenylsalicylate, Dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-Butylbenzoyl)resorcinol, Benzoylresorcinol, 2,4-di-tertButylphenyl 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat oder 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat zu nennen.

Aus der Klasse der Acrylate sind z.B. Ethyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylat, Isooctyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylat, Methyl- $\alpha$ -carbomethoxycinnamat, Methyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxy-cinnamat, Butyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxy-cinnamat, Methyl- $\alpha$ -carbomethoxy-p-methoxycinnamat oder N-( $\beta$ -Carbomethoxy- $\beta$ -cyanovinyl)-2-methylindolin zu nennen.

Ein Monobenzoatresorcinol ist z.B. eine Verbindung der Formel

Ein Formamidin ist z.B. eine Verbindung der Formel

Als UV-Absorber können ferner auch Kompositionen enthaltend aktive Methin-Verbindungen verwendet werden, wie beispielsweise gegebenenfalls substituierte Malonatester wie sie z.B. in US-A-6,207,740, WO-A-02/14418, EP-A-0 350 386, US-A-4,661,566, US-A-4,749,772 and EP-A-0 272 692 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäss verwendete Kombination enthält bevorzugt einen UV-Absorber der Formel

$$R_1$$
 $N$ 
 $N$ 
 $R_2$ 
 $R_3$ 
 $R_3$ 
 $R_3$ 

worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff oder Halogen, bevorzugt Chlor ist,

 $R_2$   $C_1$ - $C_{12}$ -Akyl, bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl das unsubstituiert oder durch Phenyl substituiert ist, und

R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl das unsubstituiert oder durch Phenyl substituiert ist.

 $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl als  $R_2$  oder  $R_3$  können linear oder ab  $C_3$  auch verzweigt sein.

Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäss verwendete Kombination einen oder mehrere UV-Absorber der Formeln

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ &$$

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ &$$

HO 
$$C(CH_3)_2 - CH_2CH_3$$

$$C(CH_3)_2 - CH_2CH_3$$

$$C(CH_3)_2 - CH_2CH_3$$

und

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ &$$

Die Menge des UV-Absorbers kann in einem weiten Rahmen variieren, vorteilhafterweise werden 0,01 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 0,6 Gew.-%, und vor allem 0,05 bis 0,4 Gew.-% eines UV-Absorbers bezogen auf das Gewicht des Trägermateriales verwendet.

Die Verbindungen der Formeln (1) bis (11) sind bekannt und können auf an sich bekannte Art und Weise nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Das für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Trägermaterial besteht in der Regel aus Glass oder aus durchsichtigen Kunststoffolien oder Kunststoffplatten hergestellt aus hochmolekularem organischen Material.

Die für die Herstellung der Kunststofffolien oder Platten geeigneten hochmolekularen organischen Materialien sind ganz allgemein Polymere, wie insbesondere Polyester, Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyamid, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Ethyl-Butyl-Acrylat (EBA), Polyvinylbutyrat (PVB), Styrol/Acrylnitril (SAN) oder Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS).

Besonders bevorzugt sind Polyester, Polymethylmethacrylat und Polyamid. Ganz besonders bevorzugt sind lineare aromatische Polyester, welche durch Polykondensation von Terephthalsäure und Glykolen, insbesondere Ethylenglykol oder Kondensationsprodukten aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan erhalten werden können, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennapthalat (PEN) oder Polybutylente-

rephthalat (PBTP); ferner Polycarbonate, z.B. solche aus  $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-4,4-dihydroxy-diphenylmethan und Phosgen, oder Polymere auf Polyvinylchlorid- sowie Polyamid-Basis, wie z.B. Polyamid 6 oder Polyamid 6.6.

Das erfindungsgemässe Verfahren erfolgt beispielsweise derart, dass man den Kunststoffen oder polymerer Farbpartikel welche für die Herstellung der Kunststofffolien oder Platten bestimmt sind unter Verwendung von Extruder, Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) und gegebenenfalls (3) und ein UV-Absorber zumischt, wodurch die Farbstoffe und der UV-Absorber im hochmolekularen Material gelöst oder fein verteilt wird. Die Zugabe der Farbstoffkomponenten der erfindungsgemäss verwendeten Kombination und eines UV-Absorber kann dabei gleichzeitig, oder nacheinander erfolgen, wobei die Zugabereihenfolge beliebig gewählt werden kann.

Die in dieser Weise behandelten Kunststoffe oder polymere Farbpartikel werden hierauf nach an sich bekannten Verfahren zur einer Folie oder einer Platte verarbeitet.

Das Beimischen der Farbstoffe und des UV-Absorbers kann auch unmittelbar vor dem eigentlichen Verarbeitungsschritt durchgeführt werden, indem beispielsweise die Farbstoff-komponenten der erfindungsgemäss verwendeten Kombination, ein pulverförmiger UV-Absorber und ein granuliertes oder pulvriges hochmolekulares organisches Material, sowie gegebenenfalls auch Zusatzstoffe wie beispielsweise Additive, gleichzeitig direkt der Einlasszone einer Strangpresse kontinuierlich zudosiert werden, wo das Einmischen noch knapp vor der Verarbeitung stattfindet. Im allgemeinen ist jedoch ein vorgängiges Einmischen der erfindungsgemäss verwendeten Kombination ins hochmolekulare organische Material bevorzugt.

Oft ist es erwünscht, zur Verringerung der Sprödigkeit den hochmolekularen organischen Materialien vor der Folienherstellung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Als solche können zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können im erfindungsgemässen Verfahren vor oder nach der Einverleibung der erfindungsgemäss verwendeten Kombination in die Polymeren eingearbeitet werden. Es ist ferner möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den Farbstoffen der Formeln (1) und (2) und gegebenenfalls (3) auch weitere Farbstoffe oder auch andere Farbmittel in beliebigen Mengen zuzufügen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Zusatzstoffen wie z.B. Füllmitteln oder Siccativen.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahren besteht darin, dass man Glass oder bereits vorhandene durchsichtige Kunststofffolie durch z.B. Aufspritzen oder Auftragen der erfindungsgemäss verwendeten Kombination oder voneinander unabhängigem Aufspritzen oder Auftragen der Farbstoffkomponenten der erfindungsgemäss verwendeten Kombination und eines UV-Absorber, wobei das Aufspritzen oder Auftragen in beliebiger Reihenfolge vorgenommen werden kann, behandelt.

Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren behandelten vorderhand genannten Materialien, vor allem solche aus Polyester zeichnen sich durch sehr gute Gebrauchsechtheiten, wie vor allem einer guten Licht- und Heisslichtechtheit aus.

Einen weiteren Gegenstand der Erfindung stellt die Verwendung einer Kombination aus den Farbstoffen der Formeln (1) und (2) und gegebenenfalls (3) und einem UV-Absorber zum Schutz von organischen Materialien gegen Licht.

Das mit der erfindungsgemässen Kombination behandelte Trägermaterial kann auf unterschiedliche Weise zwischen die Lichtquelle und das zu schützende organische Material gebracht werden.

Das zu schützende organische Material kann z.B. mit einer mit der erfindungsgemässen Kombination behandelten Kunststofffolie umhüllt werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin die erfindungsgemässe Kombination auf z.B. Glassfenster, Glassflaschen, Kunststofffenster oder auf aus Glass oder Kunststoff gefertigte Schranktüre direkt aufzutragen, oder die Glass- oder Kunststofffenster oder die aus Glass oder Kunststoff gefertigten Schranktüren mit einer mit der erfindungsgemässen Kombination behandelten Kunststofffolie auszurüsten.

Ferner kann man auch eine direkte Lichtquelle, wie z.B. eine Neonröhre, durch Auftragen der erfindungsgemässen Kombination oder durch Anhaften einer mit der erfindungsgemässen Kombination behandelten Kunststofffolie ausrüsten.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Darin sind, sofern nicht anders angegeben, die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

### Beispiel 1:

1200,00 g Polyestergranulat (PET Arnite D04-300, DSM) wird 4 Stunden bei 130°C vorgetrocknet und anschliessend mit

0,16 g des Farbstoffes der Formel (1)

0,22 g des Farbstoffes der Formel (2), und

2,4 g eines UV-Absorbers der Formel

$$\begin{array}{c|c}
H_3C \\
HO \\
CH_3
\\
CH_3
\\
H_3C
\end{array}$$
(11)

in einem "Roller rack"-Mischapparat während 15 Minuten bei 60 Umdrehungen pro Minute homogen gemischt.

Die homogene Mischung wird in einem Extruder (twin screw 25 mm der Firma Collin, D-85560 Ebersberg) mit 6 Heizzonen bei einer maximalen Temperatur von 275°C extrudiert, mit Wasser abgekühlt, in einem Granulator (Turb Etuve TE 25 der Firma MAPAG AG, CH-3001 Bern) granuliert und anschliessend 4 Stunden bei 130°C getrocknet.

Es resultiert ein gelbbraun gefärbtes Polyestergranulat mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere sehr guten Licht- und Heisslichtechtheiten, welches nach bekannten Verfahren wie z.B. Spritzgiessen, Blasformen, Extrusion oder Kalandrieren zu Platten oder Folien weiterverarbeitet wird.

#### Beispiel 2:

1200,00 g Polyestergranulat (PET Arnite D04-300, DSM) wird 4 Stunden bei 130°C vorgetrocknet und anschliessend mit

0,12 g des Farbstoffes der Formel (1)

0,18 g des Farbstoffes der Formel (2),

0,15 g des Farbstoffes der Formel (3) und

2,4 g eines UV-Absorbers der Formel (11)

in einem "Roller rack"-Mischapparat während 15 Minuten bei 60 Umdrehungen pro Minute homogen gemischt.

Die homogene Mischung wird in einem Extruder (twin screw 25 mm der Firma Collin, D-85560 Ebersberg) mit 6 Heizzonen bei einer maximalen Temperatur von 275°C extrudiert, mit Wasser abgekühlt, in einem Granulator (Turb Etuve TE 25 der Firma MAPAG AG, CH-3001 Bern) granuliert und anschliessend 4 Stunden bei 130°C getrocknet. Es resultiert ein grün gefärbtes Polyestergranulat mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere sehr guten Licht- und Heisslichtechtheiten, welches nach bekannten Verfahren zu einer Platte oder einer Folie weiterverarbeitet wird

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Schutz von organischem Material, insbesondere aus dem Nahrungs- und Lebensmittelbereich, vom Licht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kombination aus dem Farbstoff der Formel

dem Farbstoff der Formel

$$CF_3$$
  $H_3C$   $CN$   $N = N$   $N$ 

und einem UV-Absorber

und gegebenenfalls weiteren Farbstoffen

auf ein Trägermaterial auftragt oder diesem einverleibt und das so behandelte Trägermaterial zwischen die Lichtquelle und das zu schützende organische Material positioniert.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich zu den Farbstoffen der Formeln (1) und (2) einen Farbstoff der Formel

verwendet.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als UV-Absorber einen UV-Absorber aus der Klasse der 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, der 2-Hydroxybenzophenone, der Ester von substituierter oder unsubstituierter Benzoesäure, der Acrylate, der Oxamide, der 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, der Monobenzoaten von Resorcinol, der Formamidine, oder ein Polyester-UV-Absorber der Formel

mit einem spezifischen Gewicht von 1 200 bis 1400, vorzugsweise von 1300 bis 1350 bei 25°C verwendet.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als UV-Absorber einen UV-Absorber der Formel

$$\begin{array}{c} \text{CI} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \tag{8},$$

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ &$$

HO 
$$C(CH_3)_2 - CH_2CH_3$$

$$C(CH_3)_2 - CH_2CH_3$$

$$C(CH_3)_2 - CH_2CH_3$$

oder

$$\begin{array}{c|c}
H_3C \\
HO \\
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

verwendet.

5. Verwendung einer Kombination aus den Farbstoffen der Formel (1) und (2) gemäss Anspruch 1 und einem UV-Absorber zum Schutz von organischem Material vom Licht.

- 6. Verwendung einer Kombination aus den Farbstoffen der Formel (1), (2) und (3) gemäss Anspruch 2 und einem UV-Absorber zum Schutz von organischem Material vom Licht.
- 7. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als UV-Absorber einen UV-Absorber aus der Klasse der 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, der 2-Hydroxybenzophenone, der Ester von substituierter oder unsubstituierter Benzoesäure, der Acrylate, der Oxamide, der 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, der Monobenzoaten von Resorcinol, der Formamidine, oder ein Polyester-UV-Absorber der Formel

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & O & O & O \\
\hline
 & C & C & O \\
\hline
 & C & C & O \\
\hline
 & C & C & O \\
\hline
 & O & O &$$

mit einem spezifischen Gewicht von 1 200 bis 1400, vorzugsweise von 1300 bis 1350 bei 25°C, verwendet.

- 8. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als UV-Absorber einen UV-Absorber der Formel (8), (9), (10) oder (11) verwendet.
- 9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Material ein Nahrungs- oder Lebensmittel ist.

# Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schutz von organischem Material, insbesondere aus dem Nahrungs- und Lebensmittelbereich, vom Licht, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Kombination aus dem Farbstoff der Formel

O C-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> CH<sub>3</sub> CN CN CH<sub>3</sub> C-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

$$N = N$$
 $N = N$ 
 $N$ 

dem Farbstoff der Formel

$$CF_3$$
  $H_3C$   $CN$   $N = N$   $N$ 

und einem UV-Absorber

und gegebenenfalls weiteren Farbstoffen

auf ein Trägermaterial auftragt oder diesem einverleibt und das so behandelte Trägermaterial zwischen die Lichtquelle und das zu schützende organische Material positioniert.